

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-042813

(43)Date of publication of application : 08.02.2002

(51)Int.CI.

H01M 4/58
C01G 53/00
H01M 4/02
H01M 10/40

(21)Application number : 2000-227858

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

(22)Date of filing : 27.07.2000

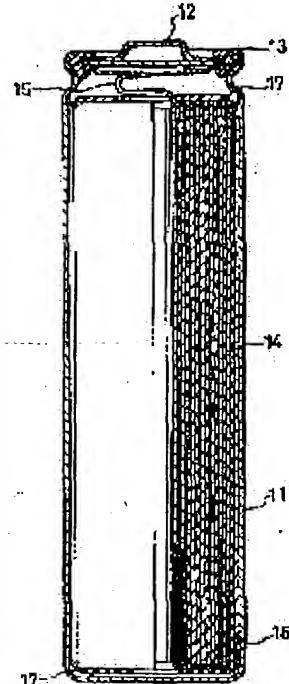
(72)Inventor : KOTSUKI TSUTOMU
YOSHIZAWA KOJI
NAGAYAMA MASATOSHI

(54) POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL AND NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a low-cost and high-capacity non-aqueous electrolyte battery.

SOLUTION: The non-aqueous electrolyte secondary battery comprises a negative electrode mainly using a material capable of storing and releasing at least lithium ions or metallic lithium, as a negative electrode active material, a separator, a positive electrode and an electrolyte. An active material for the positive electrode is oxide containing nickel and manganese elements, and the percentage contents of the nickel and manganese elements are substantially the same.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision]

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-42813

(P2002-42813A)

(43) 公開日 平成14年2月8日(2002.2.8)

(51) Int.Cl.⁷

H 01 M 4/58
C 01 G 53/00
H 01 M 4/02
10/40

識別記号

F I

H 01 M 4/58
C 01 G 53/00
H 01 M 4/02
10/40

テ-マコト^{*}(参考)
4 G 0 4 8
A 5 H 0 2 9
C 5 H 0 5 0
Z

審査請求 未請求 請求項の数18 O L (全 22 頁)

(21) 出願番号

特願2000-227858(P2000-227858)

(22) 出願日

平成12年7月27日(2000.7.27)

(71) 出願人

000005821
松下電器産業株式会社
大阪府門真市大字門真1006番地

(72) 発明者

小瀬 勉
奈良県北葛城郡当麻町長尾221-12

(72) 発明者

芳澤 浩司
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72) 発明者

永山 雅敏
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(74) 代理人

100072431
弁理士 石井 和郎

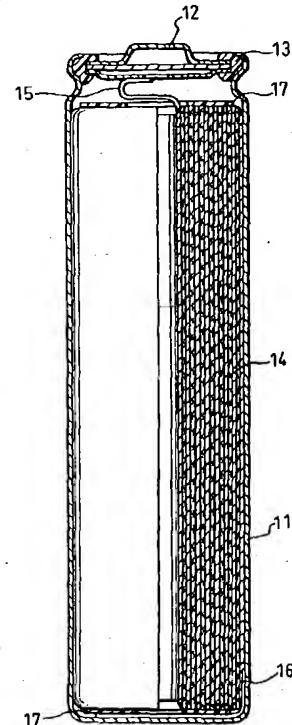
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 正極活物質およびこれを含む非水電解質二次電池

(57) 【要約】

【課題】 低コストで、高容量の非水電解質電池を提供する。

【解決手段】 少なくともリチウムイオンを吸収・放出する事が可能な物質または金属リチウムを主な負極活物質とする負極、セパレータ、正極、および電解質から形成された非水電解質二次電池であって、前記正極の活物質がニッケルとマンガン元素を含む酸化物であって、ニッケルとマンガン元素が実質的にほぼ同比率含まれることを特徴とする。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 実質的に同比率のニッケル元素およびマンガン元素を含む酸化物の結晶粒子からなり、前記結晶粒子の結晶構造が菱面体構造である非水電解質電池用正極活物質。

【請求項2】 前記結晶粒子の結晶構造において、六方晶系として帰属したc軸の長さが14.25オングストローム以上である請求項1記載の非水電解質電池用正極活物質。

【請求項3】 前記酸化物がリチウム元素を含有する請求項1または2記載の非水電解質電池用正極活物質。

【請求項4】 前記結晶粒子が球形である請求項1～3のいずれかに記載の非水電解質電池用正極活物質。

【請求項5】 0.1～2μmの粒径を有する前記酸化物の結晶粒子と、2～20μmの粒径を有する前記結晶粒子の二次粒子との混合物からなる請求項1～3のいずれかに記載の非水電解質電池用正極活物質。

【請求項6】 前記結晶粒子は、酸化によって単位格子の体積が減少する請求項1～5のいずれかに記載の非水電解質電池用正極活物質。

【請求項7】 ニッケル元素とマンガン元素の比率の誤差が10原子%以内である請求項1～6のいずれかに記載の非水電解質電池用正極活物質。

【請求項8】 前記酸化物に含まれるリチウム元素、ニッケル元素およびマンガン元素が、 $0.97 \leq Li / (Ni + Mn) \leq 1.03$ を満たす請求項3～7のいずれかに記載の非水電解質電池用正極活物質。

【請求項9】 ニッケル塩およびマンガン塩を含む水溶液と、アルカリ溶液とを同時に反応槽に投入し、不活性ガスを通気しながら前記ニッケルおよびマンガンを共沈させることによりニッケルマンガン水酸化物および／またはニッケルマンガン酸化物を得る工程。
前記ニッケルマンガン水酸化物および／またはニッケルマンガン酸化物と、リチウム化合物とを混合して混合物を得る工程、ならびに前記混合物を焼成する工程を有する非水電解質電池用正極活物質の製造方法。

【請求項10】 前記反応槽の温度が30～50℃である請求項9記載の非水電解質電池用正極活物質の製造方法。

【請求項11】 前記ニッケル塩およびマンガン塩が硫酸塩である請求項9または10記載の非水電解質電池用正極活物質の製造方法。

【請求項12】 前記アルカリ溶液が、水酸化ナトリウムおよびアンモニア水の混合物である請求項9～11のいずれかに記載の非水電解質電池用正極活物質の製造方法。

【請求項13】 前記リチウム化合物が、炭酸リチウムおよび／または水酸化リチウムである請求項9～12のいずれかに記載の非水電解質電池用正極活物質の製造方法。

【請求項14】 前記焼成の温度が550℃以上である請求項9～13のいずれかに記載の非水電解質電池用正極活物質の製造方法。

【請求項15】 前記焼成の温度が950℃以上であり、焼成後の混合物を続けて700～780℃で焼成する請求項9～13のいずれかに記載の非水電解質電池用正極活物質の製造方法。

【請求項16】 0.3μm以下の粒径を有するLiOH・H₂O、Ni(OH)₂およびMnOOHを乾式混合して混合物を得る工程、ならびに前記混合物を焼成する工程を有する非水電解質電池用正極活物質の製造方法。

【請求項17】 前記の焼成温度が550℃以上である請求項16記載の非水電解質電池用正極活物質の製造方法。

【請求項18】 少なくともリチウムイオンを吸蔵・放出することが可能な物質および／または金属リチウムを負極活物質として含む負極、セパレータ、請求項1～8のいずれかに記載の正極活物質を含む正極、ならびに電解質からなる非水電解質二次電池。

20 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、非水電解質電池用正極活物質に関する。さらに本発明は、特定の正極活物質を含む正極を有する高容量で安価な非水電解質二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、コードレスおよびポータブルなAV機器およびパソコンなどの普及にともない、それらの駆動用電源である電池についても、小型、軽量および高エネルギー密度の電池への要望が強まっている。特に、リチウム二次電池は、高エネルギー密度を有する電池であることから、次世代の主力電池として期待され、その潜在的市場規模も大きい。現在市販されているリチウム二次電池の大半においては、正極活物質として4Vの高電圧を有するLiCoO₂が用いられているが、Coが高価であることからLiCoO₂の値段が高い。このことから、LiCoO₂に代わる様々な正極活物質が研究されている。なかでも、リチウム含有遷移金属酸化物が精力的に研究され、Li_aNi_bCo_cO₂ (a+b+c=1) 40 が有望であり、また、スピネル構造を有するLiMn₂O₄が商品化がされているようである。

【0003】また、高価なコバルトの代替材料として、ニッケルおよびマンガンについての研究が盛んに行われている。例えば、層構造を有するLi_aNi_bO₂は大きな放電容量が期待されるが、充放電にともなって結晶構造が変化することから劣化の程度が大きい。そこで、充放電時の結晶構造を安定化し、劣化を抑制することのできる元素をLi_aNi_bO₂に添加することが提案されている。このような添加元素としては、具体的には、コバルト、マンガン、チタンおよびアルミニウムなどの元素が

あげられている。さらに、NiおよびMnの複合酸化物をリチウム二次電池用の正極活物質として使用する従来技術について説明する。例えば米国特許第5393622号においては、Niの水酸化物、Mnの水酸化物およびLiの水酸化物を一度に乾式混合して焼成し、さらに室温まで冷却した後、再び加熱焼成して式：Li_yNi_{1-x}Mn_xO₂（式中、0≤x≤0.3、0≤y≤1.3）で示される組成を有する活物質を製造する方法が提案されている。

【0004】また、米国特許第5370948号においては、水溶液にLi塩、Ni塩およびMn塩を一度に混和し、乾燥および焼成を経て式：Li₁Ni_{1-x}Mn_xO₂（式中、0.005≤x≤0.45）で示される活物質を得る方法が提案されている。また、米国特許第5264201号においては、ニッケルおよびマンガンの水酸化物または酸化物と過剰の水酸化リチウムとを混合して焼成する乾式合成方法や、水酸化リチウムの飽和水溶液中でニッケルおよびマンガンの酸化物などをスラリーにした後、減圧乾燥および焼成して式：Li_xNi_{2-x-y}Mn_yO₂（式中、0.8≤x≤1.0、y≤0.2）で示される活物質を得る合成方法が提案されている。さらによると、米国特許第5629110号においては、β-Ni(OH)₂を用いる乾式混合合成法により、式：Li₁Ni_{1-x}Mn_xO₂（式中、0<x≤0.2、y≤0.2）で示される活物質を得ることが提案されている。また、特開平8-171910号公報においては、マンガンとニッケルの混合水溶液中にアルカリ溶液を加えてマンガンとニッケルを共沈させ、水酸化リチウムを加え、ついで焼成することによって式：Li₁Ni_xMn_{1-x}O₂（式中、0.7≤x≤0.95）で示される活物質を得る方法が提案されている。

【0005】また、特開平9-129230号公報においては、式：Li₁Ni_xM_{1-x}O₂（式中、MはCo、Mn、Cr、Fe、VおよびAlのいずれか一種以上、1>x≥0.5）で示される組成を有する好ましい粒子状活物質が開示されており、NiおよびMnを含む活物質としてx=0.15のものが示されている。また、特開平10-69910号公報においては、共沈合成法で合成された式：Li_{y-x}Ni_{1-x}M_xO₂（式中、MはCo、Al、Mg、Fe、MgまたはMn、0<x≤0.5、0≤x<0.2、x=x₁+x₂、0.9≤y≤1.3）で示される活物質が提案されている。前記公報には、MがMnの場合は本来放電容量が小さく、x₂が0.5を超えると、高容量を目的とするリチウム二次電池の正極活物質としての本来の機能を失うと記載されている。最もMn比率が大きい場合には、Li_{0.6}Mn_{0.4}O₂が例示されている。なお、米国特許第5985237号においては、層構造を有するLiMnO₂の製造方法が示されているが、これは実質的に3V級の活物質である。

【0006】上述のような米国特許公報および日本特許出願公開公報に記載された先行技術は、全てLiNiO₂のサイクル特性などの電気化学的特性を改善するために、LiNiO₂の特徴を残しつつ、LiNiO₂に微量の元素を添加するものである。したがって、添加後に得られる活物質に含まれるNiの量がMnの量を常に上回っており、Ni:Mn=0.8:0.2の比が多く提案されている。また、最もMn量が多い比としては、Ni:Mn=0.55:0.45が開示されている。しかし、これら従来技術においては、LiNiO₂がLiMnO₂と分離してしまうため、単一相の結晶構造を有する複合酸化物を得るのは困難である。これは、共沈の際にMn²⁺が酸化されてMn³⁺になりやすく、Mn³⁺はNi²⁺と均質な複合酸化物を形成しにくいからである。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】上述のように、現在市販されている4Vの高電圧を有するLiCoO₂の代替材料として、同様の層構造を有しつつ高容量で低コストの正極活物質であるLiNiO₂およびLiMnO₂の研究開発がなされている。しかし、LiNiO₂は放電形態が平坦でなく、かつサイクル寿命も短い。さらに、耐熱性も低く、LiCoO₂の代替材料として使用するには大きな問題がある。このため、LiNiO₂に様々な元素を添加して改良することが試みられているが、未だ不充分である。また、LiMnO₂では3Vの電圧しか得られないことから、層構造を有さず、容量の低いスピネル構造をもつLiMn₂O₄が研究されはじめている。したがって、本発明は、上述のような問題を解決し得る正極活物質を提供することを目的とする。また、本発明は、LiCoO₂と同等の4Vの電圧を有し、平坦な放電カーブを示し、さらにLiCoO₂より高容量で低価格の正極活物質を得ることにある。さらに、本発明は、かかる正極活物質を用いた高容量で充放電効率の優れた非水電解質二次電池を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、実質的に同比率のニッケル元素およびマンガン元素を含む酸化物の結晶粒子からなり、前記結晶粒子の結晶構造が菱面体構造である（菱面体晶系に属する）非水電解質電池用正極活物質に関する。換言すれば、前記結晶粒子においては、ニッケル原子とマンガン原子が、互いに均質に分散している。前記結晶粒子の結晶構造が六方晶系であり、c軸の長さが14.25オングストローム以上であるのが有効である。前記正極活物質は、さらに前記酸化物がリチウム元素を含有するのが有効である。前記結晶粒子が球形であるのが有効である。また、前記正極活物質は、0.1~2μmの粒径を有する前記酸化物の結晶粒子と、2~20μmの粒径を有する前記結晶粒子の二次粒子との混合物からなるのが有効である。また、前記結晶粒子の結晶構造が菱面体構造であり、酸化によって単位

格子の体積が減少するものであるのが有効である。また、ニッケル元素とマンガン元素の比率の誤差が10原子%以内であるのが有効である。また、前記酸化物に含まれるリチウム元素、ニッケル元素およびマンガン元素が、 $1.03 \leq L_i / (N_i + M_n) \leq 1.03$ を満たすのが有効である。

【0009】さらに、本発明は、ニッケル塩およびマンガン塩を含む水溶液と、アルカリ溶液と同時に反応槽に投入し、不活性ガスを通気しながら前記ニッケルおよびマンガンを共沈させることによりニッケルマンガン水酸化物および／またはニッケルマンガン酸化物を得る工程、前記ニッケルマンガン水酸化物および／またはニッケルマンガン酸化物と、リチウム化合物とを混合して混合物を得る工程、ならびに前記混合物を焼成する工程を有する非水電解質電池用正極活物質の製造方法にも関する。この製造方法においては、前記反応槽の温度が30～50℃であるのが有効である。また、前記ニッケル塩およびマンガン塩が硫酸塩であるのが有効である。また、前記アルカリ溶液が、水酸化ナトリウムおよびアンモニア水の混合物であるのが有効である。また、前記リチウム化合物が、炭酸リチウムおよび／または水酸化リチウムであるのが有効である。また、前記焼成の温度が550℃以上であるのが有効である。また、前記焼成の温度が950℃以上であり、焼成後の前記混合物を続けて700～780℃で焼成するのが有効である。

【0010】さらにまた、本発明は、0.3μm以下の粒径を有する $L_i OH \cdot H_2O$ 、 $Ni(OH)_2$ および $MnOOH$ を乾式混合して混合物を得る工程、ならびに前記混合物を焼成する工程を有する非水電解質電池用正極活物質の製造方法にも関する。この場合、前記の焼成温度が550℃以上であるのが有効である。また、本発明は、少なくともリチウムイオンを吸蔵・放出することが可能な物質および／または金属リチウムを負極活物質として含む負極、セパレータ、上記正極活物質を含む正極、ならびに電解質からなる非水電解質二次電池に関する。本発明によれば、安価なニッケルマンガン複合酸化物を正極活物質として有効に利用でき、高容量で充放電効率の良い非水電解質二次電池を提供することができる。

【0011】

【発明の実施の形態】本発明者らは、上述のような従来技術における問題点に鑑み、 $L_i NiO_2$ が持つ特性や $L_i MnO_2$ が持つ特性を新たな添加元素を入れることで改良する技術ではなく、ニッケル化合物とマンガン化合物を原子レベルで均質に分散させて固溶体を形成することで新たな機能を発現するニッケルマンガン複合酸化物からなる正極活物質を見出した。すなわち、従来技術においては、添加元素として多くの元素が提案されているが、そのなかでどの元素が具体的に好ましいのかが、技術的に明確にはされていなかった。これに対し、本發

明者らは、様々な元素の組み合わせおよび添加割合について鋭意研究を重ねてきた結果、ニッケルとマンガンをほぼ同比率で組み合わせることにより新たな機能を発現し得ることを見出し、本発明を完成するに至ったのである。

【0012】ニッケルとマンガンを原子レベルで固溶させるために共沈法が好ましい。共沈法で固溶させるとき、水溶液中でのニッケルおよびマンガンは2価のイオンである。このまま同じ価数で存在して同時に滴下されたアルカリと中和することによって共沈させるのがほしい。しかし、マンガンの場合は非常に酸化されやすく、水溶液中に微量存在する溶存酸素でも充分に酸化されて Mn が3価イオンになってしまう。このように、2価のイオンと3価のイオンが混在することで、原子レベルの固溶は不充分になってしまう。本発明においては、このようなことを抑制するため、水溶液中に不活性ガスである窒素やアルゴンなどをバーリングして溶存酸素を除去するか、または還元剤をあらかじめ水溶液中に添加するなどの方法をとることが好ましい。したがって、共沈法の従来技術との違いは不活性雰囲気で共沈させることである。

【0013】本発明に係る正極活物質は、実質的に同比率のニッケル元素およびマンガン元素を含む酸化物の結晶粒子からなり、前記酸化物がリチウム元素を含有するのが好ましい。前記酸化物は、結晶構造的には層構造を有し、菱面体晶系に属し、かつニッケル原子とマンガン原子が原子レベルで均一に分散している单一相である。ニッケルとマンガンを組み合わせて用いることが好ましい理由は以下のとおりである。すなわち、前記酸化物をリチウム二次電池用の正極活物質に適用したとき、充放電によって L_i が結晶内を出入りする。通常の活物質では、放電末期で活物質の電子電導度が低下し、放電カーブがなだらかになってしまう。これは、電子電導度が低下することによって引き起こされる分極であると考えられる。しかし、ニッケルとマンガンを組み合わせた場合は、各々の固有の電子状態が相互作用するため、放電末期に電子電導度が著しく低下することを抑えることが可能である。結果として、充放電カーブが好ましい平坦な形状になる。

【0014】一方、上記酸化物を作成するための製造方法にも工夫が必要である。通常複合酸化物を合成しようとする場合、それぞれの元素を含む水酸化物、オキシ水酸化物または酸化物などを混合して焼成する。本発明の代表的な組成である $L_i Ni_{0.5} Mn_{0.5} O_2$ を作成する場合、 $L_i OH \cdot H_2O$ 、 $Ni(OH)_2$ および $MnOOH$ を2:1:1(モル比)で充分に混合した後、反応が進行する適当な温度で焼成する。このような乾式混合合成法は、米国特許第5393622号、第5370948号および第5264201号に記載されているが、いずれにおいても Mn の含有量が低く、乾式合成法で充分

であるとの説明がなされている。ところが、本発明者らが上記米国特許に係る乾式混合合成法を用いた場合、ニッケルとマンガンが原子レベルで固溶することが難しく、単一相が極めて得られにくくことがわかった。しかし、本発明者らは、上記の3種類の混合粉末が非常に細かい粒子である場合、例えば0.3 μm以下の粒子を用いることでX線回折パターンだけで見る限りでは単相のものが得られることを見出した。

【0015】さらに、このような乾式混合焼成法より以下のよう共沈法によれば、より理想的な酸化物が得られることがわかった。ニッケルの複合酸化物を作成するためには湿式共沈法を用いると良い結果が得られることが最近の研究で明らかになってきた。例えば、ニッケルとマンガン共沈法は特開平8-171910号公報に開示されている。共沈法は、水溶液中で中和反応を利用して2元素を同時に沈殿させて複合水酸化物を得る手法である。現在までは、ニッケルの一部を少量の他元素で置き替えるだけであったため、通常の共沈法で充分であった。しかし、本発明のように実質的に同じ量のニッケル元素とマンガン元素を原子レベルで固溶させるためには高度の技術を要し、従来の方法では無理であった。共沈法で得られた水酸化物とリチウムを反応させ、目的のリチウム含有複合酸化物を得る場合にも、その粒子形状よって電池に使用した場合の電気化学的特性に大きな差が生じ、従来の方法ではその差の制御が困難である。また、焼成温度も電気化学特性に大きな影響を及ぼすことから、適当な焼成温度を選ぶべきである。このような合成上の条件に関しては、実施例により詳細に記述する。

【0016】本発明において、ニッケルとマンガンの組み合わせを選ぶことには大きな意味があり、従来のようにLiNiO₂を改良するために様々な元素を微量加えることとは異なる。ニッケルとマンガンの比率は1:1が理想的である。このような比率の化合物従来は実用化されていない。さらに、本発明における合成法は、共沈法を改良したものである。共沈法の条件やその後の焼成の条件により、得られる活物質の粒子形状が異なるとともに電気化学特性まで変化するため、目的に応じた条件を選択すればよい。

【0017】(1) 正極活物質

共沈法で正極活物質を製造する場合を説明する。ここで用いた実験設備の概略図を図1に示す。原料としては、硫酸ニッケル及び硫酸マンガンを使用した。各々1.2モル/リットルのNiSO₄水溶液とMnSO₄水溶液の混合溶液と、4.8モル/リットルのNaOH水溶液と、4.8モル/リットルのNH₃溶液とを、0.5ミリリットル/m inの速度で反応槽1に同時に投入する。反応槽1の中には円筒状のチューブ2が設置されており、チューブの中には攪拌棒3が備えられている。このチューブの中で共沈の水酸化物が得られるが、同時にチューブの中に設置されている攪拌棒で下向きに(反応

槽の底向き)の力が加えられる。この力で得られた水酸化物の微結晶が互いに衝突して結晶成長し、結晶粒子を形成する。これらの粒子は、図1における矢印で示すようにチューブの外側を通過し、オーバーフローによって系外に取り出される。このとき得られる粒子は、衝突の力などによって実質的に球状である。

【0018】このとき、反応槽の温度は30~50°Cに保つ。また、水溶液中に酸素が溶存すると、マンガンが非常に酸化しやすく二価から三価になってしまう。したがって、β型のNi_{1-x}Mn_x(OH)₂を得ようとすると、この反応槽から溶存酸素を追い出すために窒素またはアルゴンなどの不活性ガスをブッシングしたり、何らかの還元剤を添加するなどしてマンガンの酸化を抑制する必要がある。一方、α型のNi_{1-x}Mn_x(OH)₂·x SO₄²⁻·y H₂Oが得られても問題がない場合や、逆にこれを製造したい場合は、液中の溶存酸素をうまく利用すればよい。

【0019】本発明者らの実験によれば、X線回折像の結果から、約30°Cの低温領域の方が結晶性のより高い水酸化物が得られることがわかった。このような反応槽は連続的にしかも高速で複合水酸化物を製造することができるため、工業的には非常に有用である。しかし、得られる粒子の粒度分布が広くなり、大小さまざまな粒径の粒子が混合されてしまうことになる。また、10 μmを超えるような大きな球状の粒子は反応槽の底にたまってしまい、取り出しにくくなり、粒径をあまり大きくできないという欠点もある。ここで、図2に、このような反応槽で得られた代表的な粒子の表面のSEM(走査式電子顕微鏡)写真を示した。また、図3に、このような反応槽で得られた代表的な粒子の断面のSEM(走査式電子顕微鏡)写真を示した。これらの写真の倍率は、1000、3000、10000および30000倍である。図2の(a)および(b)ならびに図3の(a)および(b)から、粒子は実質的に球状であることがわかる。また、図2の(c)および(d)から、表面には均一にひだの様な形状の凹凸があり、さらに粒子が多孔体であることがわかる。また、図3に示した粒子の断面のSEM写真から、内部に至るまで表面と同様に均一なひだが観察され、粒子がほぼ均一サイズの孔をもつ多孔体であることがわかる。参考のため、得られた複合酸化物の化学分析(元素分析)結果の一例を表1に示す。

【0020】

【表1】

組成	
Ni(%)	31.7
Ni(mol/g)	0.00540
Co(%)	0.054
Fe(%)	0.053
Cu(%)	≤ 0.001
Mn(%)	28.5
Mn(mol/g)	0.00519
Na(%)	0.17
Cl(%)	≤ 0.05
SO ₄ (%)	0.073
タップ密度(g/cc)	0.65
バルク密度(g/cc)	0.44
粒径(μm)	12.0
Mn : Ni 比	0.98:1.02

【0021】より高密度で、大きな粒径をもつ球状の複合水酸化物を得るために、以下のように製造方法を変更すればよい。変更した実験設備の構成を示す概略図を図4に示す。図4に示す設備では、ポンプ4を用いて供給口5から混合溶液を反応槽6に導入し、反応槽6の下から上にフローさせ、共沈して沈降する微結晶に衝突させる。材料の捕集部7は設備の下部に設けてある。したがって、結晶がある程度発達して比重が増加した結晶粒子は、沈降して下部の捕集部7に到達するが、未発達の結晶粒子は下部からフローされる溶液の力に押し戻され、下部に落ちないシステムになっている。

【0022】このような方法によって、10～20 μmの大きな粒径でしかもタップ密度が2.2 g/cm³の高密度の複合水酸化物を得ることができる。ここで、この方法で得られた粒子の代表的なSEM写真を図5に示す。図5には、(a)、(b)および(c)に、それぞれ1000、2000および20000倍のSEM写真を示した。粒子の中には、前述した多孔質のものとは少し異なり、結晶子が高密度に充填され、大きな球状の粒子が形成されている。なお、結晶粒子は水酸化物のままでも良いが、保存中の経時変化が問題となる場合は低温で乾燥・焼成することで酸化物にすることもできる。以上のように、本発明によれば、共沈方法の条件をその目的にあわせて変更することで、多孔質な球状粒子も高密度の球状粒子も製造することができる。さらに、粒径も、小さな粒径から20 μm付近まで自在に制御可能である。X線で観測することのできる結晶性も、反応槽の温度を適宜変更することで、制御可能である。

【0023】つぎに、得られた水酸化物または酸化物を水酸化リチウムなどのリチウム源と混合し、焼成することによって、目的とするリチウム二次電池用の正極活性質であるLi_xNi_{1-x}Mn_xO₂を得る。このとき、リチウム源としては水酸化リチウムを用いればよい。炭酸リチウムを検討したところ、目的の単一相を得ることは可

能であるが、粒子形状の制御や結晶性などの面で水酸化リチウムの方が有利であった。球状のニッケルマンガン水酸化物の内部にまで、均一にリチウムを供給することが望ましい。水酸化リチウムを使用した場合は、まず比較的低温で水酸化リチウムが溶融し、ニッケルマンガン水酸化物粒子の内部までリチウムが供給され、ついで、温度が上昇するに伴って、粒子の外側から徐々に酸化反応がおこるため、理想的である。一方、炭酸リチウムを使用した場合は、一度脱炭酸反応が起こらなければならず、この反応は水酸化リチウムの場合と比較し高温でおこる。したがって、脱炭酸反応と酸化反応がほぼ同時に起こってしまう。このことが、粒子形状の制御や結晶性などの面で、水酸化リチウムの方が有利である理由と考えられる。

【0024】つぎに、好ましい焼成条件に関して説明する。ニッケルマンガン複合水酸化物と水酸化リチウムを乾式で充分に混合する。このとき、水酸化リチウムとニッケルマンガン水酸化物は、Li、NiおよびMnの原子比がLi/(Ni+Mn)=1を満たすように混合するのが理想的である。しかし、焼成の温度や粒子形状の制御のために、若干増やしたり減らしたりすることもできる。例えば、焼成温度が高温のときや、焼成後の一次粒子を大きくしたいときは、リチウムを多少多めに混合する。この場合、約3%程度の増減が好ましい。焼成の雰囲気は酸化雰囲気であればよい。ここでは、通常の大気雰囲気で検討した。

【0025】焼成の温度は重要である。図6に、各温度で焼成したときに得られたリチウム含有ニッケルマンガン酸化物のX線回折像を示す。焼成時間は15時間と一定にした。図6の(a)、(b)、(c)、(d)、(e)および(f)は、それぞれ550、650、750、850、1000および1050°Cを超える焼成温度で検討を行った。この範囲でほぼ同様の構造をもった材料を製造できることがわかる。結晶性については、より高温で焼成したものとのX線回折のピークがシャープになっており、結晶性が高いことがわかる。1000°Cを超える高温でも、材料の熱分解などは生じない。また、このX線回折パターンより結晶構造を解析すると、菱面体晶系に属することがわかる。

【0026】また、これを六方晶系に変換し、ミラー指數付けを行った。すべてのピークはミラー指數を帰属でき、单一相が形成されていることがわかる。ただし、1000°Cを超える温度で焼成する場合は、若干材料表面の酸素が欠損していることも考えられるので、この酸素元素を材料に戻すために、1000°Cで焼成した後、再度750°Cぐらいに温度を落とし、再焼成をかける方が好ましい。したがって、焼成温度は550°C以上であればよく、好ましくは850°C以上、さらに好ましくは950°C以上であり、さらに好ましくは1000°C以上である。さらに、950°C以上の場合、750°C付近にい

ったん温度を落として2度目の焼成をするのが好ましい。

【0027】焼成して得られたリチウム含有ニッケルマンガン酸化物の粒子形状をSEMにより観察した。図7の(a)に代表的な粒子のSEM写真を示す。図より、粒子は球状をとどめている。この粒子は、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下の一次粒子が集まって $10\text{ }\mu\text{m}$ 程度の球状の二次粒子を構成しているものであることがわかる。また、一次粒子の表面は、図7の(b)に示すように、つるつるで密に充填されていることがわかる。また、焼成温度やその他の条件を制御することにより、図7の(c)ならびに図8の(d)および(e)に示すように、二次粒子の部分的な崩壊や一次粒子の粒子径の増減や形状変化を可能にできる。さらに図8の(e)のように、ほぼ一次粒子のみからなる材料も得ることができる。ここで、比較のために、共沈ではなく通常の乾式混合焼成法で製造した材料のデータを示す。ここでは、数 μm の粒径を有する Ni(OH)_2 、 MnOOH 、 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 粒子を所定の組成になるように混合し、同様に大気雰囲気中で15時間焼成した。焼成温度は850または1000°Cとした。得られた材料のX線回折ピークを図9の(a)および図10(a)に示す。図9の(b)および図10の(b)には、850または1000°Cの共沈法で得られた材料のピークを下側に示している。これらの図より、乾式混合法で得られたものについては、ピークがスプリットしていく单一相が形成されていないことがわかる。そして、单一相でないことで充放電容量およびサイクル寿命などの電気化学特性の低下が予想される。これは、ニッケルとマンガンが充分に原子レベルで混合されていないことに起因するところと考えられるため、使用する Ni(OH)_2 、 MnOOH 、 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ の粒径を細かくして検討を加えた。その結果、約 $0.3\text{ }\mu\text{m}$ 以下の粒子を用いると、X線により、ほぼ单一相が形成されることを確認することができた。

【0028】つぎに、得られた材料の電気化学特性について説明する。図6に示したように、550～1050°Cの焼成温度で得られた材料の電気化学特性を、コイン型電池を作製することにより評価した。コイン型電池は以下の手順で作製した。各焼成温度で得られた正極活性質、導電材であるアセチレンブラック、結着剤であるポリフッ化ビニリデン樹脂(以下、「PVDF」という。)を80:10:10の重量比で混合し、シート状成形物を得る。そしてこの成形物を円盤状に打ち抜き、真空中で80°Cの温度で約15時間乾燥させ、正極を得た。また、シート状に成形されたリチウム金属を円盤状に打ち抜いて負極とした。セパレータとしてはポリエチレンの微多孔膜を用い、電解液は、EC(エチレンカーボネート)とEMC(エチルメチルカーボネート)の1:3(体積比)の混合溶媒に、1モルの LiPF_6 を溶解して調製した。そして、これらを用いて常法によ

り、2016サイズ(径が20ミリ、厚み1.6ミリ)のコイン型電池を作製した。

【0029】作製したコイン型電池を用い、10時間率相当の定電流値で3.0～4.5Vの間で充放電を繰り返した。いずれの場合も、初期150mA h/g以上の充放電容量を得ることができ、かつ、放電電圧も4V級であることがわかった。しかし、焼成温度によって多少の充放電カーブの形状やサイクル寿命において差があることが明らかとなった。その代表的なものの2つのパターンを図11に示した。図11の(a)は750°Cで焼成した場合で、(b)は1000°Cで焼成した場合の充放電特性を示す。550～750°Cの各温度で焼成した材料を用いたコイン型電池はほぼ(a)と同じ挙動で、一方850°C以上で焼成した材料を用いたコイン型電池はほぼ(b)と同じ挙動であった。(a)の場合は、図に示すように充放電容量は充分に得られるものの、放電カーブの形状がなだらかで平坦性に乏しく、サイクルに伴った容量減少が大きい。つまり、サイクル寿命が低下することがわかる。これに対し、(b)の場合は、充分な充放電容量が得られ、放電カーブの形状は平坦であり、さらにサイクルに伴う劣化が少なく良好なサイクル寿命が得られる。このような違いは、結晶化の発達と密接な関係があると考えられる。

【0030】図6に各焼成温度に対応するX線回折パターンを示したが、850°C以上で焼成して得たものは鋭いピークを示し、結晶化が進んでいることがわかる。したがって、平坦な放電カーブの形状を有し、サイクル寿命が良好な電池が望まれる場合は、焼成温度を850°C以上にすべきである。一般的に、従来までは米国特許第5370948および第5629110号に示されるように、焼成温度は600～900°Cが好ましいとされているが、図11に示したように、1000°Cの焼成条件でも何ら問題はなく、むしろ高温での焼成の方が好ましい結果となった。ただし、前述したように、1000°Cを超える温度で焼成する場合は若干材料表面の酸素が欠損していることも考えられるので、この酸素元素を材料に戻すために、1000°C焼成後、再度750°Cぐらいの温度を落として再焼成をかける方が好ましい。

【0031】つぎに、この材料の充放電反応に伴う反応メカニズムの解析を目的として、結晶構造変化を測定した。実験は前述のコイン型電池を作製して行った。正極活性質材料としては、共沈法で作製し、1000°Cで焼成したもの用いた。充放電の各途中点で充放電を中断し、コイン型電池を分解して材料の結晶構造変化をX線回折装置を用いて解析した。コイン型電池を分解して取り出した正極は、導電剤であるアセチレンブラックや結着剤であるPVDFも含んでいる。なお、解析は、測定中の分解や水分の影響を最小限にするために、ポリエチレン袋に入れて行った。図12に、X線回折の結果を示す。図中に示した「mA h/g」の値はそれぞれの

酸化度合いを示している。したがって、図12の下部((a)から(g))に行くにしたがって、材料の電気化学的酸化が進行していることを意味する。酸化とは、材料からLiイオンが抜けていくことを示し、電池に置き換えると充電が進行していることを意味する。また、結晶構造は菱面体晶系に属する。これを六方晶系に変換して、ミラー指数付けを行った後に、六方晶系での格子定数(a, c)を求めた。aおよびcは、単位格子のa軸長およびc軸長である。図12より明らかなように、酸化過程は、結晶系が大きく変化することなく六方晶系の单一相を維持したまま進行していることがわかる。

【0032】a軸およびc軸は酸化によって変化する。この変化の様子を図13に示す。図13において○はc軸、□はa軸である。また、a軸長およびc軸長から計算される単位格子の体積変化を図14に示す。c軸は酸化に伴って徐々に増加した後、極大値を経て減少する(図13中の○)。このc軸の値も、米国特許第5393622号に示してあるような値と比較して、大きい。

このことも、ニッケルとマンガンがほぼ1:1の原子比で混じり合って固溶体を形成し、新たな機能を発現したことによく考えられる。a軸は酸化に伴って徐々に低下しその後一定値で変化が止まる(図13中の□)。一方、格子体積は、酸化に伴って直線的に減少する(図14)。このことは大きな価値がある。現在、リチウム二次電池を主とする電池系においては、正極にLiCoO₂を用い、負極にグラファイトを用いている。正極のLiCoO₂は酸化に伴ってその格子体積が増加する。グラファイトもLiイオンを層間に挿入することで膨張する。したがって、この電池系においては、充電に伴って正極および負極ともに膨張する。この膨張は電池においては不都合であり、具体的には膨張でセパレータが押しつぶされたり、場合によっては内部短絡の原因になったりする。また、このような膨張を考慮してあらかじめ充填容量を減らしておくなどの対策が必要な場合もある。さらに、薄型電池に適用した場合では、電池自身が膨張してしまうことになり、薄型のメリットを消してしまいかねない。ところが、酸化によって格子体積が減少する活物質を用いることができれば、負極の膨張をある程度吸収することが可能となり、電池全体としての膨張による不都合を解決できることとなる。したがって、LiCoO₂のように充電で膨張する材料とは全く正反対に、充電によって体積が減少する本発明の材料は、グラファイトなどの充電により膨張する材料を負極として用いる場合に特に価値がある。

【0033】つぎに、この材料の放電電位あるいは放電カーブの形状に関して説明する。図15にLiCoO₂(a)およびLiNiO₂(b)の放電カーブを示し、図16にLiNi_{1/2}Mn_{1/2}O₂(c)およびLiMnO₂(d)の放電カーブを示す。本発明のLiNi_{1-x}Mn_xO₂の放電カーブはLiNiO₂の放電カーブよりも

平坦である。また、LiMnO₂と比較すると明らかに充放電電圧が異なる。このことからも明らかのように、ニッケルとマンガンをほぼ同等の比率で固溶させることで、どちらの特徴とも異なる新たな機能が発現していることがわかる。したがって、従来のようにLiNiO₂の特徴を生かしてこれを改良するために様々な添加元素を探索した研究に対してその目的も成果も大きく異なるのである。ここで、図17に、LiNi_{1/2}Mn_{1/2}O₂を用いた場合について、30サイクルまでの放電カーブを重ねて描いた図を示す。この場合は、充電を4.3Vとしている。図より明らかなように、サイクルに伴って放電カーブの形状が変化することなく、また、容量の劣化もほとんどないことがわかる。ニッケルとマンガンの比率が1:1からずれてくると、含有量の多い方の元素の特徴が色濃くなるようになるが、約10%程度の差であれば、このニッケルマンガンの新たな特徴が維持される。したがって、材料の製造に際してはこの精度範囲内で合成されるべきである。

【0034】なお、本発明に関する研究は、LiNi_{1-x}Mn_xO₂を中心に進めてきた。そして、実質的にニッケルとマンガンが同比率で固溶することで新たな機能を発現することが明らかとなった。これらの材料にさらに新たな添加元素を添加することによって付加価値が得られることは容易に予測可能である。例えば、化学式: LiNi_{1-x}Mn_xA_zO₂で表される材料があげられる。例えばAにアルミニウム、マグネシウム、カルシウムまたはストロンチウムなどを適量添加することで、得られる材料の熱的な安定性を改善できることが予想される。また、Aに他の遷移金属を添加することでサイクル寿命や分極の改善を図ることができるとも予想される。さらに、これらの元素を組み合わせることでそれぞれの効果を同時に改善されることも予想される。

【0035】以下、本発明の正極を用いたリチウム二次電池を作製する場合に使用可能な他の構成材料について述べる。本発明における正極を作製するために用いる正極合剤中の導電剤は、構成された電池において、化学変化を起こさない電子伝導性材料であれば特に制限はない。例えば、天然黒鉛(鱗片状黒鉛など)および人造黒鉛などのグラファイト類、アセチレンブラック、ケッチエンブラック、チャンネルブラック、ファーネスブラック、ランプブラック、サーマルブラックなどのカーボンブラック類、炭素繊維および金属繊維などの導電性繊維類、フッ化カーボン、銅、ニッケル、アルミニウムおよび銀などの金属粉末類、酸化亜鉛、チタン酸カリウムなどの導電性ウイスカ類、酸化チタンなどの導電性金属酸化物、ならびにポリフェニレン誘導体などの有機導電性材料などをあげることができる、これらは、それぞれ単独で、または本発明の効果を損なわない範囲で任意に混合して用いることができる。これらのなかでも、人造黒鉛、アセチレンブラック、ニッケル粉末が特に好まし

い。導電剤の添加量は、特に限定されないが、1～50重量%が好ましく、特に1～30重量%が好ましい。カーボンやグラファイトでは、2～15重量%が特に好ましい。

【0036】本発明における正極合剤中の好ましい結着剤は、分解温度が300℃以上のポリマーである。例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリテトラフルオロエチレン(P-TFE)、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロエチレン共重合体、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体(FEP)、テトラフルオロエチレン-パフルオロアルキルビニルエーテル共重合体(PFA)、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデン-クロロトリフルオロエチレン共重合体、エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体(ETFE樹脂)、ポリクロロトリフルオロエチレン(PCTFE)、フッ化ビニリデン-ペンタフルオロプロピレン共重合体、プロピレン-テトラフルオロエチレン共重合体、エチレン-クロロトリフルオロエチレン共重合体(ECTFE)、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン-テトラフルオロエチレン共重合体およびフッ化ビニリデン-パフルオロメチルビニルエーテル-テトラフルオロエチレン共重合体などをあげることができる。これらは、それぞれ単独で、または本発明の効果を損なわない範囲で任意に組み合わせて用いることができる。特に、この中で最も好ましいのはポリフッ化ビニリデン(PVDF)およびポリテトラフルオロエチレン(P-TFE)である。

【0037】正極の集電体としては、構成された電池において化学変化を起こさない電子伝導体であれば特に制限はない。集電体を構成する材料としては、例えばステンレス鋼、ニッケル、アルミニウム、チタン、種々の合金および炭素などの他、アルミニウムやステンレス鋼の表面にカーボン、ニッケル、チタンあるいは銀を処理させた複合体なども用いることができる。特に、アルミニウムあるいはアルミニウム合金が好ましい。これらの材料の表面を酸化しておくこともできる。また、表面処理により集電体表面に凹凸を付けてもよい。形状としては、電池の分野において採用されているものであってよく、例えば箔、フィルム、シート、ネット、パンチされたもの、ラス体、多孔質体、発泡体、繊維群および不織布などがあげられる。厚さは、特に限定されないが、1～500μmのものが好ましく用いられる。

【0038】(2) 負極活物質

本発明で用いられる負極材料としては、リチウム、リチウム合金、合金、金属間化合物、炭素、有機化合物、無機化合物、金属錯体および有機高分子化合物など、リチウムイオンを吸蔵・放出できる化合物であればよい。これらはそれぞれ単独で、または本発明の効果を損なわない範囲で任意に組み合わせて用いることができる。リチ

ウム合金としては、Li-Al系合金(米国特許4,002,492号など)、Li-Al-Mn系合金、Li-Al-Mg系合金、Li-Al-Sn系合金、Li-Al-In系合金、Li-Al-Cd系合金、Li-Al-Te系合金、Li-Ga系合金(特開昭60-257072号公報)、Li-Cd系合金、Li-In系合金、Li-Pb系合金、Li-Bi系合金およびLi-Mg系合金などがあげられる。この場合、リチウムの含有量は10重量%以上であることが好ましい。

【0039】合金、金属間化合物としては遷移金属と珪素の化合物や遷移金属とスズの化合物などがあげられ、特にニッケルと珪素の化合物が好ましい。炭素質材料としては、コークス、熱分解炭素類、天然黒鉛、人造黒鉛、メソカーボンマイクロビーズ、黒鉛化メソフェーズ小球体、気相成長炭素、ガラス状炭素類、炭素繊維(ポリアクリロニトリル系、ピッチ系、セルロース系、気相成長炭素系)、不定形炭素および有機物の焼成された炭素などがあげられる。これらはそれぞれ単独で、または本発明の効果を損なわない範囲で任意に組み合わせて用いてよい。なかでも、メソフェーズ小球体を黒鉛化したもの、天然黒鉛および人造黒鉛などの黒鉛材料が好ましい。なお、炭素質材料には、炭素以外にも、O、B、P、N、S、SiCおよびB4Cなどの異種化合物を含んでもよい。含有量としては0～10重量%が好ましい。

【0040】無機化合物としては、例えばスズ化合物および珪素化合物などがあげられ、無機酸化物としては、例えばチタン酸化物、タンゲステン酸化物、モリブデン酸化物、ニオブ酸化物、バナジウム酸化物および鉄酸化物などがあげられる。また、無機カルコゲナイトとしては、例えば硫化鉄、硫化モリブデンおよび硫化チタンなどがあげられる。有機高分子化合物としては、例えばポリチオフェンおよびポリアセチレンなどの高分子化合物があげられ、窒化物としては、例えばコバルト窒化物、銅窒化物、ニッケル窒化物、鉄窒化物およびマンガン窒化物などがあげられる。これらの負極材料は、組み合わせて用いてもよく、例えば炭素と合金の組合せ、または炭素と無機化合物の組合せなどが考えられる。本発明で用いられる炭素材料の平均粒径は0.1～60μmが好ましい。より好ましくは0.5～30μmである。比表面積は1～10m²/gであるのが好ましい。また、結晶構造上は、炭素六角平面の間隔(d002)が3.35～3.40Åでc軸方向の結晶子の大きさ(LC)が100Å以上の黒鉛が好ましい。

【0041】本発明においては、正極活物質にLiが含有されているため、Liを含有しない負極材料(炭素など)を用いることができる。また、そのようなLiを含有しない負極材に、少量(負極材料100重量部に対し、0.01～10重量部程度)のLiを含有させておくと、一部のLiが電解質などと反応したりして不活性

となっても、上記負極材料に含有させたLiで補充することができるので好ましい。上記のように、負極材料にLiを含有させるには、例えば、負極材料を圧着した集電体上に加熱・溶融したリチウム金属を塗布して負極材にLiを含浸させたり、あるいは予め電極群中に圧着などによりリチウム金属を貼付し、電解液中で電気化学的に負極材料中にLiをドープさせたりすればよい。負極合剤中の導電剤は、正極合剤中の導電剤と同様に、構成された電池において、化学変化を起こさない電子伝導性材料であれば特に制限はない。また、負極材料に炭素質材料を用いる場合は炭素質材料自体が電子伝導性を有するので導電剤を含有してもしなくてもよい。

【0042】負極合剤中の結着剤としては、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂のいずれであってもよいが、好ましい結着剤は、分解温度が300℃以上のポリマーである。例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、スチレンブタジエンゴム、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体(FEP)、テトラフルオロエチレン-パーカルオロアルキルビニルエーテル共重合体(PFA)、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデン-クロロトリフルオロエチレン共重合体、エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体(ETFE樹脂)、ポリクロロトリフルオロエチレン(PCTFE)、フッ化ビニリデン-ペンタフルオロプロピレン共重合体、プロピレン-テトラフルオロエチレン共重合体、エチレン-クロロトリフルオロエチレン共重合体(ECTFE)、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン-テトラフルオロエチレン共重合体およびフッ化ビニリデン-パーカルオメチルビニルエーテル-テトラフルオロエチレン共重合体などをあげることができる。より好ましくは、スチレンブタジエンゴム、ポリフッ化ビニリデンである。なかでも最も好ましいのは、スチレンブタジエンゴムである。

【0043】負極の集電体としては、構成された電池において化学変化を起こさない電子伝導体であれば特に制限はない。集電体を構成する材料としては、例えばステンレス鋼、ニッケル、銅、チタンおよび炭素などの他、銅やステンレス鋼の表面にカーボン、ニッケル、チタンまたは銀で処理したもの、Al-Cd合金などが用いられる。特に、銅または銅合金が好ましい。これらの材料の表面を酸化してもよい。また、表面処理により集電体表面に凹凸を付けてよい。形状は、上記正極の場合と同様に、例えば箔、フィルム、シート、ネット、パンチされたもの、ラス体、多孔質体、発泡体および繊維群の成形体などが用いられる。厚みは、特に限定されないが、1~500μmのものが好ましく用いられる。電極合剤には、導電剤や結着剤の他、フィラー、分散剤、イオン導電剤、圧力増強剤及びその他の各種添加剤を用い

ることができる。フィラーは、構成された電池において、化学変化を起こさない繊維状材料であれば何でも用いることができる。通常、ポリプロピレン、ポリエチレンなどのオレフィン系ポリマー、ガラス、炭素などの繊維が用いられる。フィラーの添加量は特に限定されないが、0~30重量%が好ましい。

【0044】本発明における正極および負極は、正極活性物質または負極材料を含む合剤層の他に、集電体と合剤層の密着性、導電性、サイクル特性および充放電効率の改良などの目的で導入する下塗り層や合剤層の機械的保護や化学的保護の目的で導入する保護層などを有してもよい。この下塗り層や保護層は、結着剤や導電剤粒子、導電性を持たない粒子などを含むことができる。

【0045】(3)セパレータ
セパレータとしては、大きなイオン透過度を持ち、所定の機械的強度を持ち、絶縁性の微多孔性薄膜が用いられる。また、80℃以上で孔を閉塞し、抵抗をあげる機能を持つことが好ましい。耐有機溶剤性と疎水性からポリプロピレン、ポリエチレンなどの単独又は組み合わせたオレフィン系ポリマーあるいはガラス繊維などからつくれられたシートや不織布が用いられる。セパレータの孔径は、電極シートより脱離した活性物質、結着剤および導電剤などが透過しない範囲であることが望ましく、例えば、0.1~1μmであるのが望ましい。セパレータの厚みは、一般的には、10~300μmが好ましく用いられる。また、空孔率は、電子やイオンの透過性と素材や膜圧に応じて決定されるが、一般的には30~80%であることが望ましい。また、ガラスや金属酸化物フィルムなどの難燃材、不燃材を用いればより電池の安全性は向上する。

【0046】(4)非水電解質
本発明における非水電解液は、溶媒と、その溶媒に溶解するリチウム塩とから構成されている。溶媒組成は非対称形の非環状カーボネート(例えばエチルメチルカーボネート)を含むか、または少なくとも二種以上の残基の異なる非環状エステルを溶媒として含む(例えばジメチルカーボネートとジエチルカーボネートを含む、もしくはジメチルカーボネートとプロピオシ酸エチルを含むなど)が、それらの具体例および、それ以外に用いられる溶媒を以下に例示する。非水溶媒に用いるエステルには、例えば、エチレンカーボネート(EC)、プロピレンカーボネート(PC)、ブチレンカーボネート(BC)およびビニレンカーボネート(VC)などの環状カーボネート、ジメチルカーボネート(DMC)、ジエチルカーボネート(DEC)、エチルメチルカーボネート(EMC)およびジプロピルカーボネート(DPC)などの非環状カーボネート、ギ酸メチル(MF)、酢酸メチル(MA)、プロピオシ酸メチル(MP)およびプロピオシ酸エチル(MA)などの脂肪族カルボン酸エステル、γ-アクリロラクトン(GLB)などのγ-ラクトン

などがあげられる。環状エステルとしてはE C、P C、G B Lなどが特に好ましく、非環状エステルとしてはD M C、D E C、E M Cなどの非環状カーボネートを含むことが好ましい。また、必要に応じて、脂肪族カルボン酸エステルを含むものも好ましい。脂肪族カルボン酸エステルは溶媒重量全体の30%以下、より好ましくは20%以下の範囲で含むことが好ましい。

【0047】また、本発明の電解液の溶媒は上記エステルを80%以上含む以外に、1, 2-ジメトキシエタン(DME)、1, 2-ジエトキシエタン(DEE)およびエトキシメトキシエタン(EME)などの非環状エーテル、テトラヒドロフランおよび2-メチルテトラヒドロフランなどの環状エーテル、ジメチルスルホキシド、1, 3-ジオキソラン、ホルムアミド、アセトアミド、ジメチルホルムアミド、ジオキソラン、アセトニトリル、プロピルニトリル、ニトロメタン、エチルモノグライム、リン酸トリエステル、トリメトキシメタン、ジオキソラン誘導体、スルホラン、メチルスルホラン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、3-メチル-2-オキサゾリジノン、プロピレンカーボネート誘導体、テトラヒドロフラン誘導体、エチルエーテル、1, 3-プロパンサルトン、アニソール、ジメチルスルホキシドおよびN-メチルピロリドンなどの非プロトン性有機溶媒を含んでもよい。

【0048】これらの溶媒に溶解するリチウム塩としては、例えばLiClO₄、LiBF₄、LiPF₆、LLiAlCl₄、LiSbF₆、LiSCN、LiCl、LiCF₃SO₃、LiCF₃CO₂、Li(CF₃S₂)₂、LiAsF₆、LiN(CF₃SO₂)₂、LiB₁₀C₁₁₀(特開昭57-74974号公報)、低級脂肪族カルボン酸リチウム(特開昭60-41773号公報)、LiCl、LiBr、LiI(特開昭60-247265号公報)、クロロボランリチウム(特開昭61-165957号公報)、四フェニルホウ酸リチウム(特開昭61-214376号公報)、LiN(CF₃SO₂)(C₂F₅SO₂)、LiN(CF₃SO₂)₂、LiN(C₂F₅SO₂)₂、LiN(CF₃SO₂)(C₄F₉SO₂)などのイミド類をあげることができる。これらは、使用する電解液などに、それぞれ単独で、または本発明の効果を損なわない範囲で任意に組み合わせて使用することができる。なかでも、特にLiPF₆を含ませることがより好ましい。

【0049】本発明において特に好ましい非水電解液は、エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートを少なくとも含み、リチウム塩としてLiPF₆を含む電解液である。また、G B Lを主溶媒として用いる場合には、V Cなどの添加剤を数%添加し、リチウム塩としてLiPF₆以外のLiBF₄とLiN(C₂F₅SO₂)₂の混合塩を用いることが好ましい。これら電解液を電池内に添加する量は、特に限定されないが、正極活物質や

負極材料の量や電池のサイズによって必要量用いればよい。リチウム塩の非水溶媒に対する溶解量は、特に限定されないが、0.2~2mol/リットルが好ましい。特に、0.5~1.5mol/リットルであるのがより好ましい。また、上記電解液には、良好な充放電特性を得る目的で、2-メチルフラン、チオフェン(特開昭61-161673号公報)、ピロール(特開平3-59963号公報)、アニリン(特開昭60-79677号公報)、クラウンエーテル、ピリジン、トリエチル fosfaito、トリエタノールアミン、環状エーテル、エチレンジアミン、n-グライム、ヘキサリン酸トリアミド、ニトロベンゼン誘導体および含窒素芳香族複素環化合物(特開平9-204932号公報)などの有機添加物を溶解させてもよい。この電解液は、通常、多孔性ポリマー、ガラスフィルタ、不織布などのセパレータに含浸または充填させて使用される。

【0050】また、電解液を不燃性にするために、含ハロゲン溶媒、例えば、四塩化炭素、三弗化塩化エチレンを電解液に含ませることができる。また、高温保存に適性をもたせるために電解液に炭酸ガスを含ませができる。また、液の他に、つぎのような固体電解質も用いることができる。固体電解質としては、無機固体電解質と有機固体電解質に分けられる。無機固体電解質には、Liの窒化物、ハロゲン化物、酸素酸塩などがよく知られている。なかでも、Li₄SiO₄、Li₄SiO₄-LiI-LiOH、xLi₃PO₄-(1-x)Li₄SiO₄、Li₂SiS₃、Li₃PO₄-Li₂S-SiS₂、硫化リン化合物などが有効である。有機固体電解質では、例えば、ポリエチレンオキサイド、ポリブロピレンオキサイド、ポリホスファゼン、ポリアジリジン、ポリエチレンスルフィド、ポリビニルアルコール、ポリフッ化ビニリデン、ポリヘキサフルオロプロピレンなどやこれらの誘導体、混合物、複合体などのポリマー材料が有効である。また、有機固体電解質に上記非水電解液を含有させたゲル電解質を用いることもできる。上記有機固体電解質としては、例えば、ポリエチレンオキサイド、ポリブロピレンオキサイド、ポリホスファゼン、ポリアジリジン、ポリエチレンスルフィド、ポリビニルアルコール、ポリフッ化ビニリデン、ポリヘキサフルオロプロピレンなどやこれらの誘導体、混合物、複合体などの高分子マトリックス材料が有効である。特に、フッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンの共重合体やポリフッ化ビニリデンとポリエチレンオキサイドの混合物が好ましい。

【0051】電池の形状としては、コイン型、ボタン型、シート型、円筒型、偏平型、角型などいずれにも適用できる。電池の形状がコイン型やボタン型のときは、正極活物質や負極材料の合剤はペレットの形状に圧縮されて主に用いられる。そのペレットの厚みや直径は電池の大きさにより決定すればよい。また、電池の形状がシ

一ト型、円筒型、角型のとき、正極活物質や負極材料の合剤は、集電体の上に塗布（コート）、乾燥、圧縮されて、主に用いられる。塗布方法は、一般的な方法を用いることができる。例えば、リバースロール法、ダイレクトロール法、ブレード法、ナイフ法、エクストルージョン法、カーテン法、グラビア法、バー法、キャスティング法、ディップ法およびスクイーズ法などあげることができる。そのなかでもブレード法、ナイフ法およびエクストルージョン法が好ましい。塗布は、0.1～100m／分の速度で実施されることが好ましい。この際、合剤の溶液物性、乾燥性に合わせて、上記塗布方法を選定することにより、良好な塗布層の表面状態を得ることができる。塗布は、片面ずつ逐時でも両面同時でもよい。また、塗布層を集電体の両側に設けるのが好ましく、一方の面の塗布層が合剤層を含む複数層から構成されてもよい。合剤層は、正極活物質や負極材料のようにリチウムイオンの挿入および放出に関わる物質の他に、接着剤や導電材料などを含む。合剤層の他に、活物質を含まない保護層、集電体上に設けられる下塗り層、合剤層間に設けられる中間層等を有してもよい。これらの活物質を有さない層は、導電性粒子や絶縁性粒子、接着剤を含むのが好ましい。また、塗布方法は連続でも間欠でもストライプでもよい。その塗布層の厚み、長さや巾は、電池の大きさにより決められるが、片面の塗布層の厚みは、ドライ後の圧縮された状態で、1～2000μmが特に好ましい。

【0052】ペレットやシートの乾燥または脱水方法としては、一般に採用されている方法を利用することができる。特に、熱風、真空、赤外線、遠赤外線、電子線および低湿風を、単独あるいは組み合わせて用いることが好ましい。温度は80～350℃の範囲が好ましく、特に100～250℃の範囲が好ましい。含水量は、電池全体で2000ppm以下が好ましく、正極合剤、負極合剤や電解質ではそれぞれ500ppm以下にすることがサイクル性の点で好ましい。シートのプレス法は、一般に採用されている方法を用いることができるが、特に金型プレス法やカレンダープレス法が好ましい。プレス圧は、特に限定されないが、0.2～3t/cm²が好ましい。カレンダープレス法のプレス速度は、0.1～5.0m／分が好ましい。プレス温度は、室温～200℃が好ましい。負極シートに対する正極シートの幅の比率は、0.9～1.1が好ましい。特に、0.95～1.0が好ましい。正極活物質と負極材料の含有量比は、化合物種類や合剤処方により異なるため、限定できないが、容量、サイクル性、安全性の観点で最適な値に設定できる。なお、本発明における電極の巻回体は、必ずしも真円筒形である必要はなく、その断面が楕円である長円筒形や長方形等の角柱状の形状であっても構わない。

【0053】

【実施例】以下に、実施例に代表させて本発明を説明す

るが、本発明はこれらのみに限定されるものではない。《実施例1および比較例1》図18に、本実施例において作製した円筒型電池の概略縦断面図を示す。正極板および負極板がセパレータを介して複数回渦巻状に巻回された極板群14が電池ケース11内に収納されている。そして、正極板からは正極リード15が引き出されて封口板12に接続され、負極板からは負極リード16が引き出されて電池ケース11の底部に接続されている。電池ケースやリード板は、耐有機電解液性の電子伝導性をもつ金属や合金を用いることができる。例えば、鉄、ニッケル、チタン、クロム、モリブデン、銅、アルミニウムなどの金属またはそれらの合金が用いられる。特に、電池ケースはステンレス鋼板、Al-Mn合金板を加工したもの、正極リードはアルミニウム、負極リードはニッケルが最も好ましい。また、電池ケースには、軽量化を図るために各種エンジニアリングプラスチックスおよびこれと金属の併用したものを用いることも可能である。

【0054】極板群14の上下部にはそれぞれ絶縁リング17が設けられている。そして、電解液を注入し、封口板を用いて電池ケースを密封する。このとき、安全弁を封口板に設けることができる。安全弁の他、従来から知られている種々の安全素子を備えつけてもよい。例えば、過電流防止素子として、ヒューズ、バイメタル、PTC素子などが用いられる。また、安全弁のほかに電池ケースの内圧上昇の対策として、電池ケースに切込を入れる方法、ガスケット亀裂方法、封口板亀裂方法またはリード板との切断方法を利用することができる。また、充電器に過充電や過放電対策を組み込んだ保護回路を具備させるか、あるいは、独立に接続させてもよい。

【0055】また、過充電対策として、電池内圧の上昇により電流を遮断する方式を具備することができる。このとき、内圧を上げる化合物を合剤の中あるいは電解質の中に含ませることができる。内圧を上げる化合物としてはLi₂CO₃、LiHCO₃、Na₂CO₃、NaHC₃、CaCO₃およびMgCO₃などの炭酸塩などがあげられる。キャップ、電池ケース、シート、リード板の溶接法は、公知の方法（例、直流もしくは交流の電気溶接、レーザー溶接または超音波溶接など）を用いることができる。また、封口用シール剤は、アスファルトなどの従来から知られている化合物や混合物を用いることができる。正極板は、以下のように作製した。本発明の正極活物質粉末85重量部に対し、導電剤の炭素粉末10重量部と接着剤のポリフッ化ビニリデン樹脂5重量部を混合する。これらを脱水N-メチルピロリジノンに分散させてスラリーを得、アルミニウム箔からなる正極集電体上に塗布し、乾燥・圧延した後、所定の大きさに切断する。

【0056】負極板は、炭素質材料を主材料とし、これとスチレンブタジエンゴム系接着剤とを重量比で100：5の割合で混合したものを銅箔の両面に塗着、乾

焼、圧延した後所定の大きさに切断したものである。セパレータはポリエチレン製の微多孔フィルムである。また、有機電解液には、エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートの体積比1:1の混合溶媒に、LiPF₆を1.5モル/リットル溶解したものを使用した。作製した円筒型電池は直径18mm、高さ650mmである。なお、比較のために正極活物質としてLiCO₂を用いて同様の方法で円筒電池を作製した。表2にこれらの電池の電気特性を比較した結果を示した。

【0057】これらの電池を100mAの定電流で、まず4.2Vになるまで充電した後、100mAの定電流で2.0Vになるまで放電する充放電を行った。この充放電を数サイクル繰り返し、ほぼ電池容量が一定になったところで容量を確認した。容量の確認の条件は以下のとおりである。まず充電は、4.2Vの定電圧充電で最*

		容量 (mAh)	ハイレート 放電比率(%)	低温放電 比率(%)	サイクル 寿命
実施例1	LiNi _{1-x} Mn _x O ₂	1580	95	70	90
比較例1	LiCO ₂	1500	92	50	85

【0059】表2の結果より、試験したすべての項目で、本発明の電池が優れている。したがって、本発明の材料を正極活物質としてリチウム二次電池に適用することで従来主流であるLiCO₂よりも優れた電池を提供することができる。

【0060】《実施例2および比較例2》上述のように、本発明の正極材料は電池の膨張を抑える効果を奏する。このことを確認するために薄型の電池を作製し、充放電に伴う電池の厚み変化や、サイクルに伴う電池の厚み増加率などを測定した。正極板および負極板は実施例1に示した方法と同様な方法で作製した。ただし、使用した接着剤に電解液をゲル化することが可能なフッ化ビニリデン(PVDF)と六フッ化プロピレン(HFP)の共重合体を通常の接着剤に加えて使用した。セパレータにもこの電解液をゲル化可能なPVDF・HFPをポリエチレンの微多孔膜に塗布したものを用いた。このようにして作製した正負極板をセパレータを介して捲回し、角形電池用に偏平状に成形し極板群とした。このとき加温した後極板群に圧力を加えることで極板群とセパレータがPVDF・HFPポリマーを介して接合するので、このような工程を加えてもよい。この極板群をアルミのラミネートバッグに挿入する。このバッグはアルミニウム箔に樹脂のフィルムが張り合わせてあるもので、熱と圧力をかけることで樹脂が溶融し融着する事ができる。

【0061】この後に、電解液を注液し、真空で液を含浸させた後真空のままラミネートバッグを熱溶着することで電池を封口した。電解液に関しても実施例1と同様

*大電流は1Aとした。充電の終了は電流値が50mAに達したときとした。放電は300mAの定電流放電で2.5Vまで放電した。このとき得られた放電容量を、電池の放電容量とした。充放電の雰囲気は25°Cで行った。また、ハイレート放電比率は電池容量を1Cとしたときに5時間率放電の電流値(0.2C)と0.5時間率放電の電流値(2C)でそれぞれの放電容量を測定し、0.2C/2Cの容量比率で表したものである。低温放電比率は1C電流で20°Cで放電した場合と-10°Cで放電した場合の放電容量比率(-10°C/20°C)で示した。また、サイクル寿命は100サイクル時点での初期容量に対する容量比率を示した。

【0058】

【表2】

のものを使用した。封口後、加温することで電解液がポリマー中に膨潤されゲル化する。ゲル化の条件は80°C~90°Cで、1~3時間である。また、初充電でガス発生が多い場合には、このガスを系外に取り除く工程を入れる。アルミのラミネートバッグを多少大きくしておいて、底を開封し初充電で発生するガスを抜いた後再封口する。このようにして作製した電池の電気化学特性は実施例と同様の方法で評価した。容量は、これらの電池を50mAの定電流で、まず4.2Vになるまで充電した後、50mAの定電流で2.0Vになるまで放電する充放電を行った。この充放電を数サイクル繰り返しほぼ電池容量が一定になったところで容量を確認した。容量の確認の条件は以下のとおりである。

【0062】まず充電は、4.2Vの定電圧充電で最大電流は500mAとした。充電の終了は電流値が20mAに達したときとした。放電は100mAの定電流放電で2.5Vまで放電した。このとき得られた放電容量を、電池の放電容量とした。充放電の雰囲気は25°Cで行った。電池厚みは電池の中央部をノギスで測定し、充電状態での厚みと、放電状態での厚みの差を示した。また、サイクルに伴う厚み変化も同様に100サイクル後の充電状態の厚みと初期充電状態の厚みとの差を示した。比較のためにLiCO₂を正極活物質として使用した薄型電池の場合も示した。実験の結果を表3に示す。

【0063】

【表3】

	容量 (mAh)	充放電に伴う 厚み変化(mm)	サイクル後の 厚み変化(mm)
実施例2 LiNi _{1-x} Mn _x O ₂	850	0.04	0.08
比較例2 LiCoO ₂	820	0.15	0.4

【0064】表3より明らかに本実施例の正極を用いることで電池厚みの変化を抑制することができる。

【0065】《実施例3：分極の低減》LiNiO₂やLiMnO₂は電子伝導性がそれほど良好であるとはいえない。これにより、放電末期に大きな分極を起こし、ハイレート放電時などには特に容量が減少することになる。ニッケル元素とマンガン元素は互いに異なった電子構造をもつ。ところが、これらを原子レベルで固溶すると近接した異種元素の電子構造と相互作用を起こす。ニッケルとマンガンの組み合わせでは、特にこの現象が材料の電子伝導性を向上させるように作用し、金属と同様の電導性を付与できる。これは、DV-x^α法などの計算化学によっても明らかにできると考えられる。このことからもわかるように、重要なのは原子レベルでの固溶体を形成すること、かつ、隣接する原子が異種原子であることである。換言すると1:1の比率で固溶されることが隣接する元素が異種元素である確率が最も高いことになる。このことが、ニッケルとマンガンを1:1で混合することのメリットである。実施例として、x=0.3～0.7までの間でこの分極現象を確認するために、表4に示したハイレート放電率測定と同様の試験を図18に示す電池で測定した。

【0066】

【表4】

x	ハイレート放電率% (2C/0.2C, 20°C)
0.3	71
0.4	92
0.5	95
0.6	91
0.7	65

【0067】表4より、xの値が0.5からずれるとハイレート放電率が低下することがわかる。また、その割合は10%程度までが低下を許容できる限度であり、これを超えると急激に低下する。さらに、ニッケルとマンガンを混合することによって放電電位も100mV程度上昇する。LiNiO₂の場合は4VでLiMnO₂の場合は3Vである。通常これから予測するとニッケルマンガンの場合は1:1で混合されているので3.5Vであってもよいと思われる。しかし、1:1で固溶させた場合はLiNiO₂の放電電位よりさらに100mVほど高い電位を示す。このことも、ニッケルとマンガンの原子同士が密に相互作用をしている証拠と考えられる。この電位もx=0.5の時が最も高く、これからずれることで低下することがわかった。

【0068】《実施例4：材料の安定性》LiNiO₂は充電してLiが抜けると非常に不安定になり、比較的低温で酸素を離してNiOに還元される。このことは、電池の正極活物質として使用する場合は致命的で、発生する酸素が要因で電池の熱暴走、つまり、発火や破裂に導かれることが予想される。これも、マンガンを1:1の比率で固溶させることで改善できる。実施例3で使用した電池を充電した。その後、電池を分解して正極合剤を取り出した。この材料をそのままDSC(示差走査熱量計)測定にかけた。このとき得られる最も低い温度で観測される発熱ピークを表5に示す。

【0069】

【表5】

x	DSC測定の1s _t ピーク温度(℃)
0.3	180
0.4	220
0.5	228
0.6	222
0.7	190

【0070】表5から、x=0.5の時が最も温度が高いことがわかる。これは、x=0.5のときが材料として最も熱的に安定であることを示している。また、x=0.5からのずれは、10%が許容の限度であり、これを超えると急激に熱的に不安定になることがわかる。なお、実施例では正極の性能を評価するために負極の活物質として炭素質を用いたが、これに限定されるものではなく、合金やリチウム金属、その他比較的電位の低い酸化物、窒化物なども採用できる。また、電解液に関しても実施例では、エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートの体積比1:1の混合溶媒に、LiPF₆を1.5モル/リットル溶解したものを使用したが、これに限定されるものではなく、有機あるいは無機の固体電解質なども採用できる。

【0071】

【発明の効果】本発明によれば、安価なニッケルマンガン複合酸化物を正極活物質として有効に利用でき、高容量で充放電効率の良好な非水電解質電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明において共沈法により正極活物質を製造するために用いる実験設備の概略図である。

【図2】本発明において作製した正極活物質粒子の表面のSEM(走査式電子顕微鏡)写真である。

【図3】本発明において作製した正極活物質粒子の断面

のSEM写真である。

【図4】本発明において共沈法により正極活性物質を製造するために用いる別の実験設備の概略図である。

【図5】本発明において作製した正極活性物質粒子のSEM写真である。

【図6】各温度で焼成したときに得られたリチウム含有ニッケルマンガン酸化物のX線回折像である。

【図7】本発明において作製したリチウム含有ニッケルマンガン酸化物の粒子形状を示すSEM写真である。

【図8】本発明において作製したリチウム含有ニッケルマンガン酸化物の粒子形状を示すSEM写真である。

【図9】乾式混合焼成法または共沈法で製造した材料のX線回折ピークを示す図である。

【図10】乾式混合焼成法または共沈法で製造した材料のX線回折ピークを示す図である。

【図11】正極活性物質の焼成温度によって変化するコイン型電池の充放電カーブを示す図である。

【図12】正極活性物質のX線回折の結果を示す図である。

【図13】正極活性物質の格子定数の変化を示す図である。

【図14】正極活性物質のa軸長およびc軸長から計算される単位格子の体積変化を示す図である。

【図15】 LiCoO_2 (a) および LiNiO_2 (b) の放電カーブを示す図である。

【図16】 $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ (c) および LiMnO_2 (d) の放電カーブを示す図である。

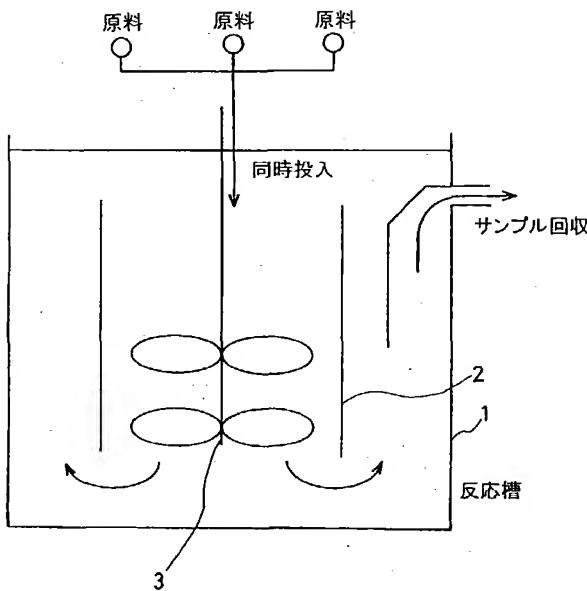
【図17】 $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ の放電カーブを示す図である。

【図18】本実施例において作製した円筒型電池の概略縦断面図である。

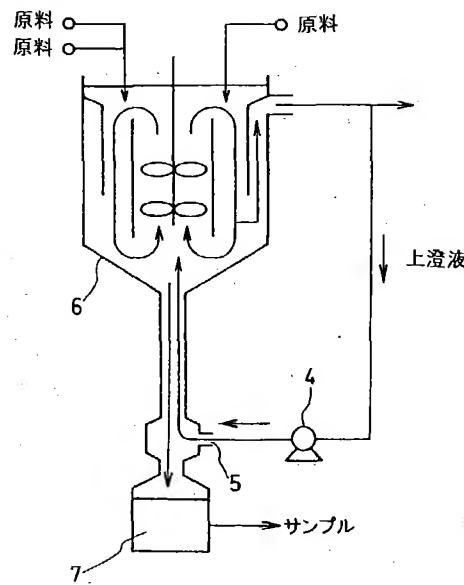
【符号の説明】

10	反応槽
2	チューブ
3	攪拌棒
4	ポンプ
5	供給口
6	反応層
7	捕集部
11	電池ケース
12	封口板
13	絶縁パッキング
14	極板群
15	正極リード
16	負極リード
17	絶縁リング

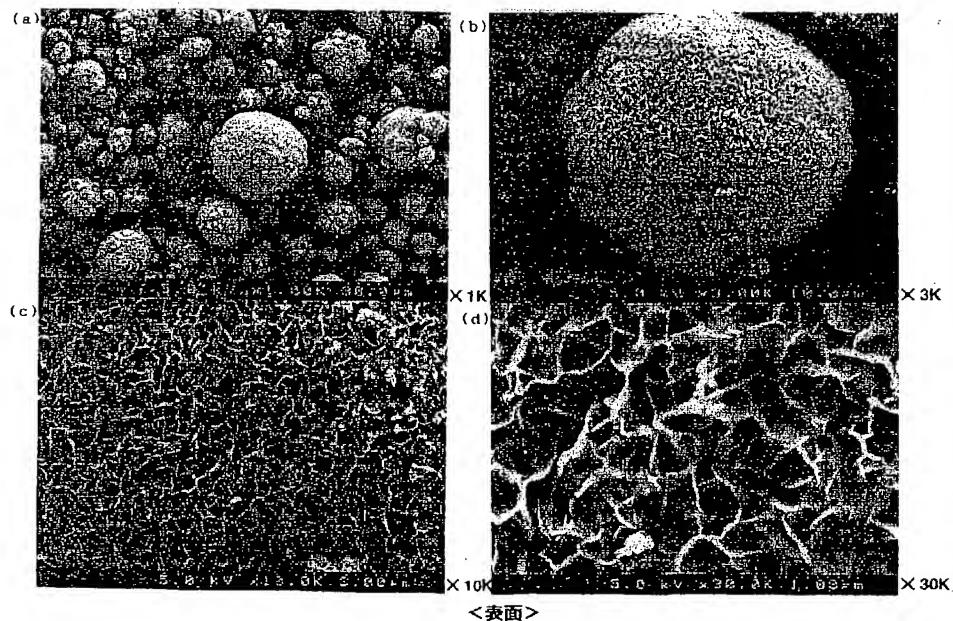
【図1】



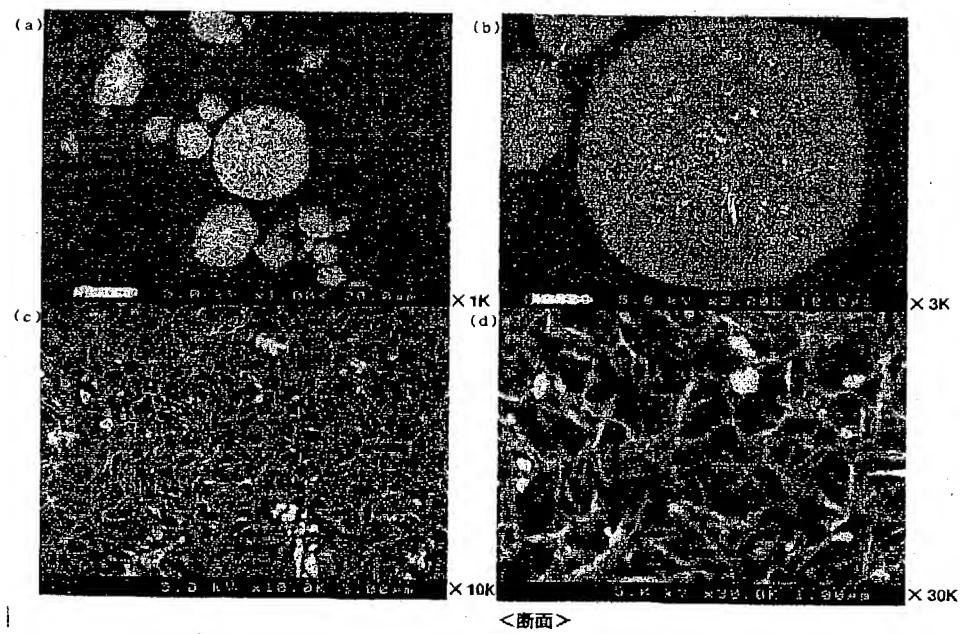
【図4】



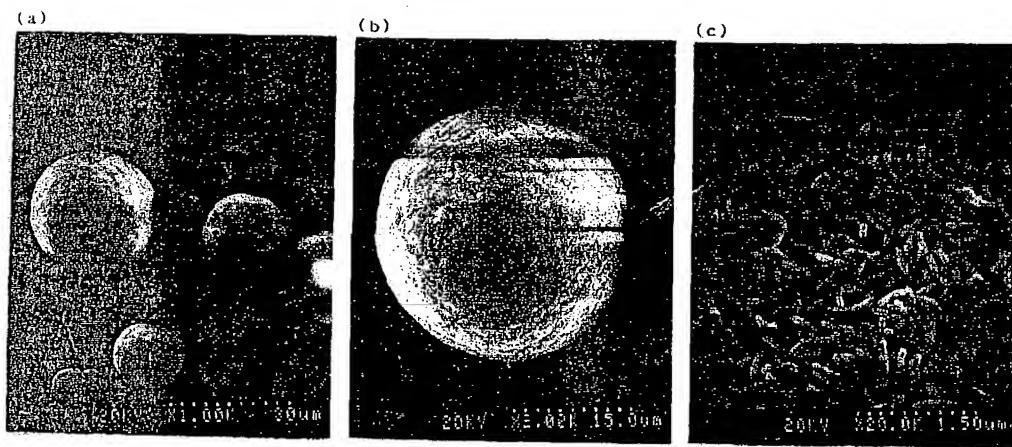
【図2】



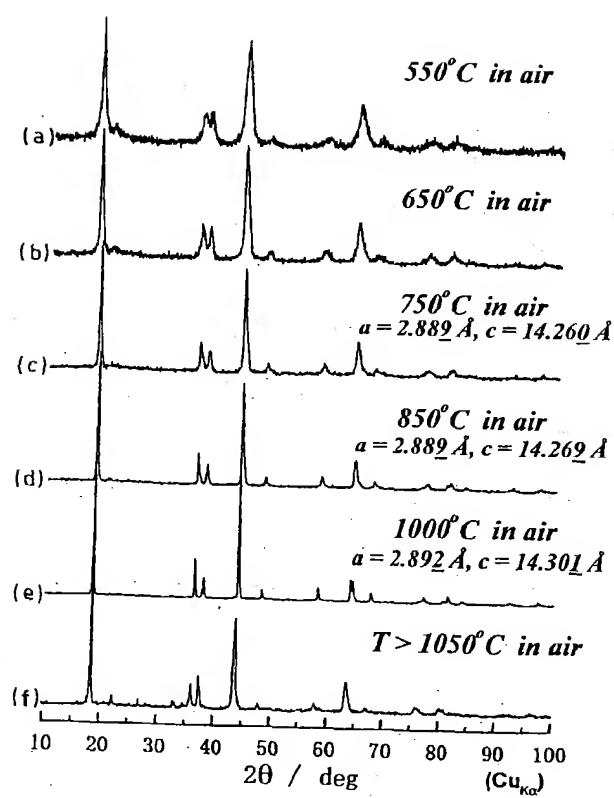
【図3】



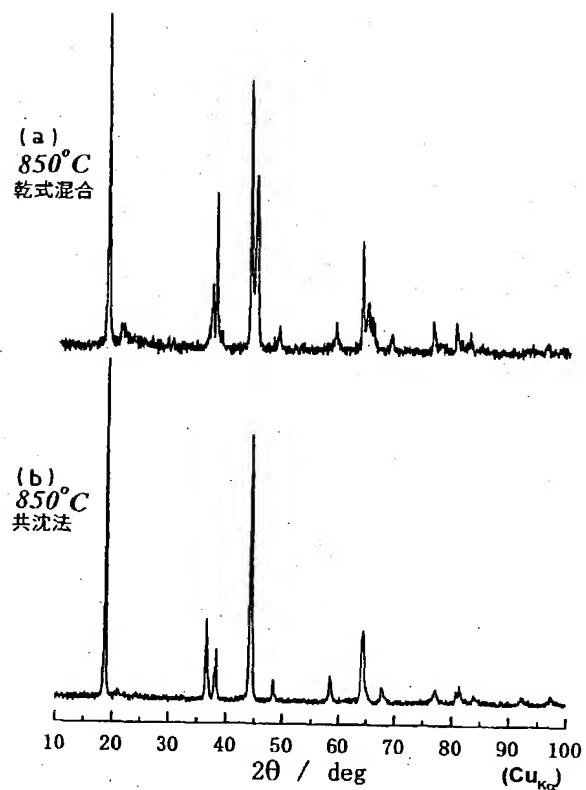
【図5】



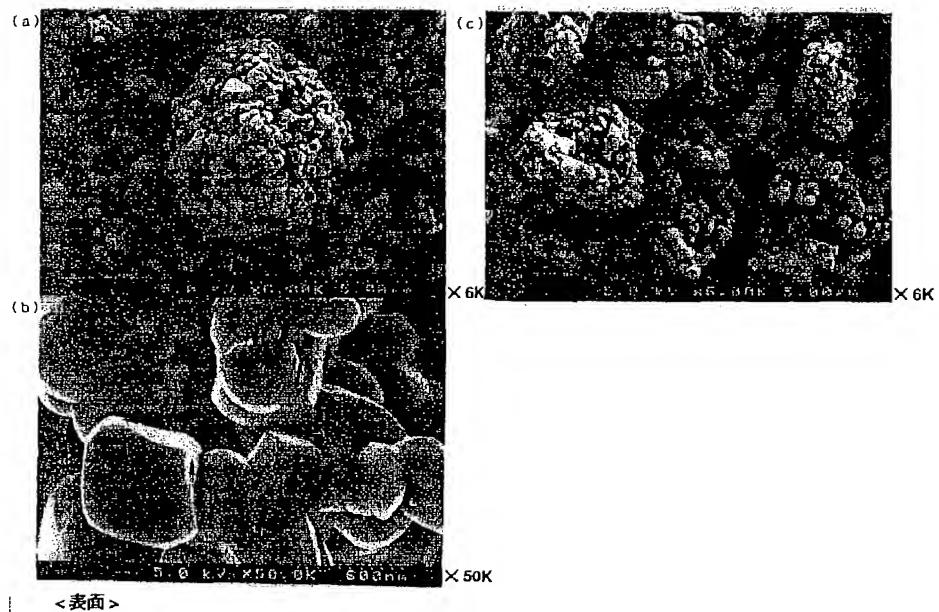
【図6】



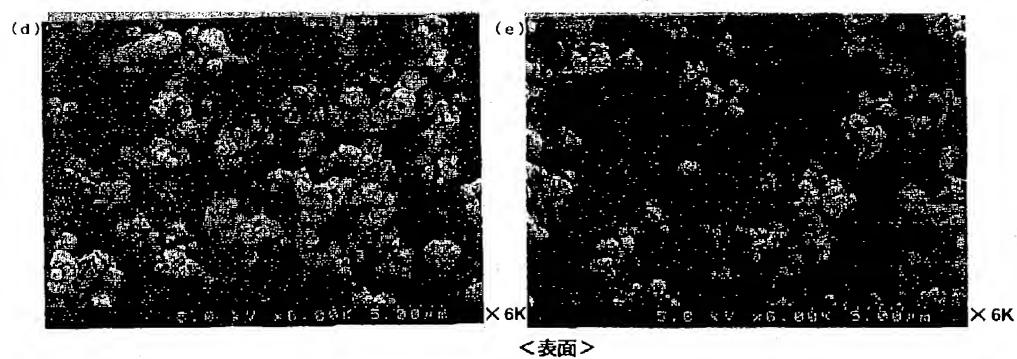
【図9】



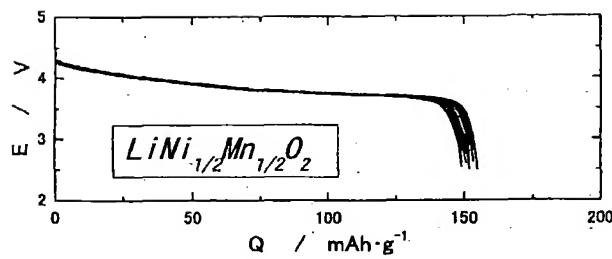
【図7】



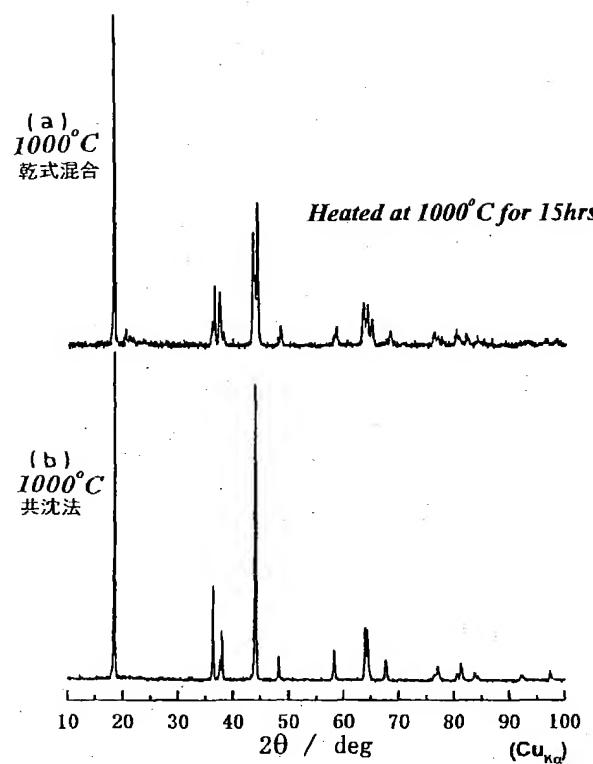
【図8】



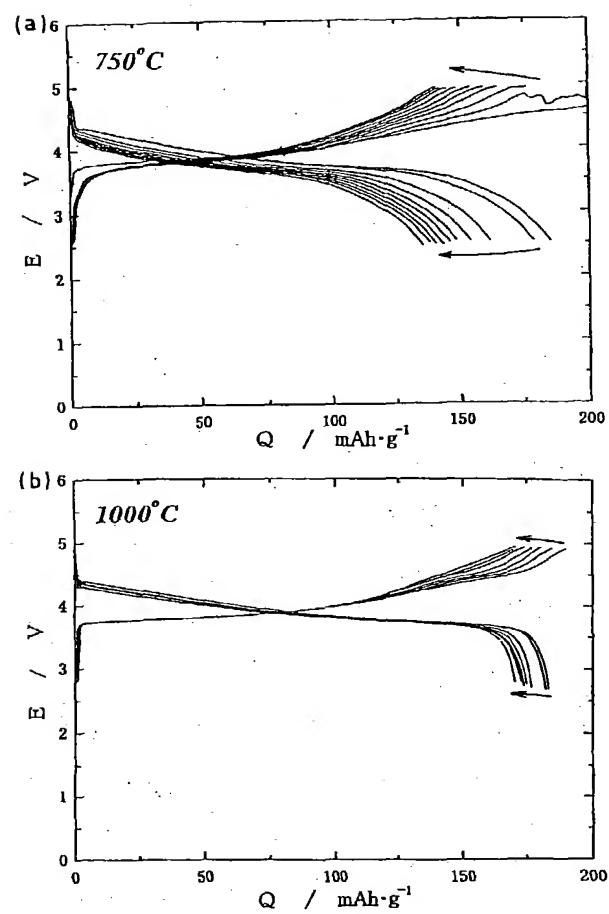
【図17】



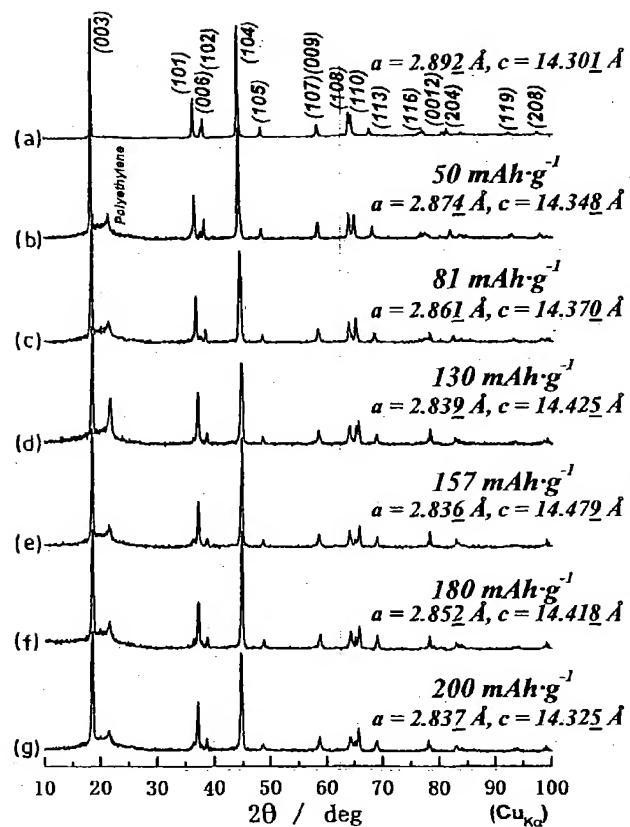
【図10】



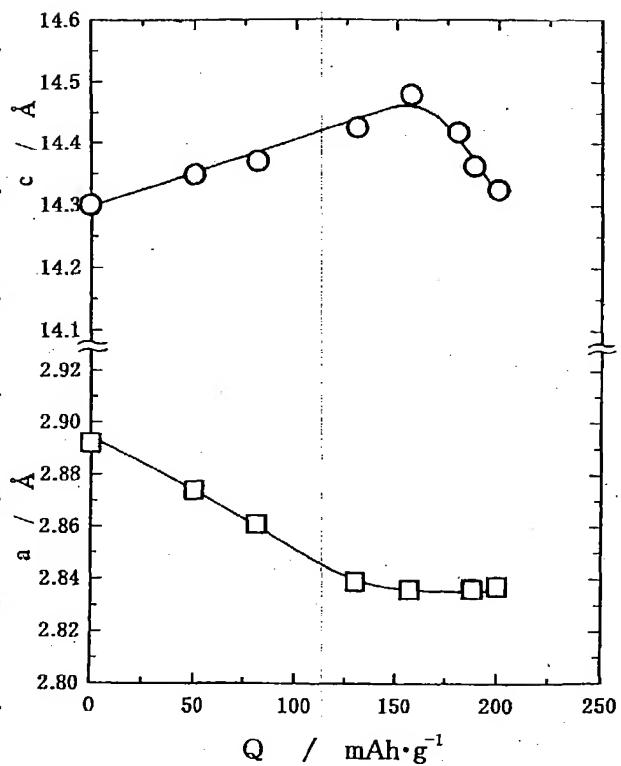
【図11】



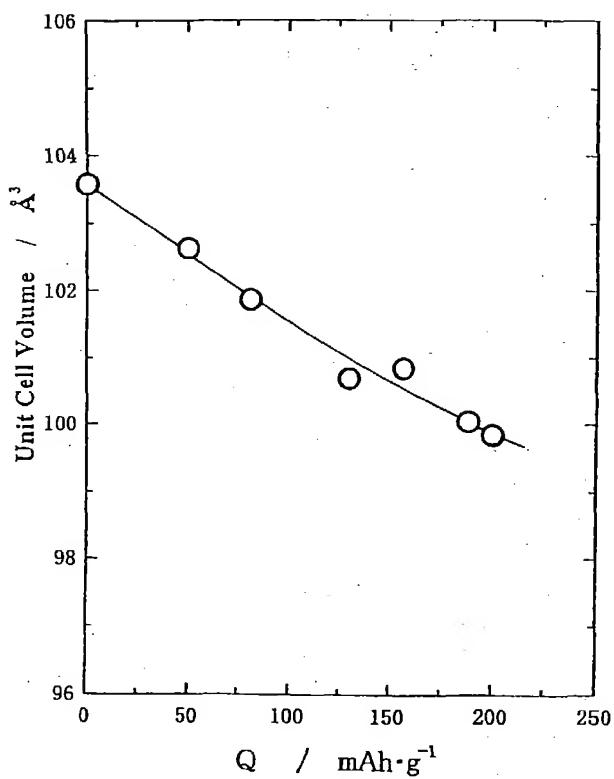
【図1.2】



【図1.3】

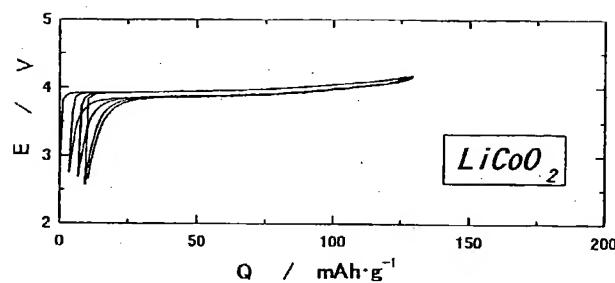


【図1.4】



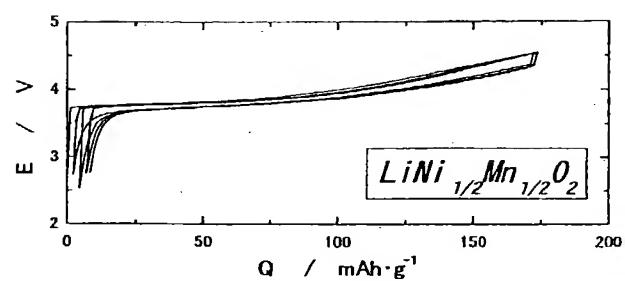
【図15】

(a)

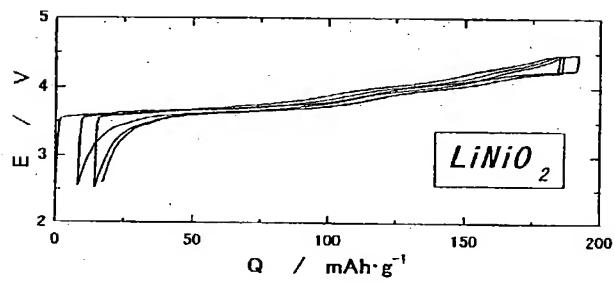


【図16】

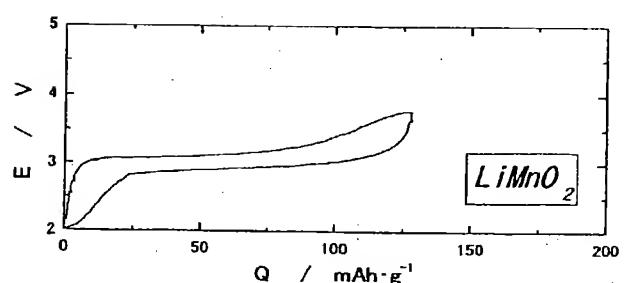
(c)



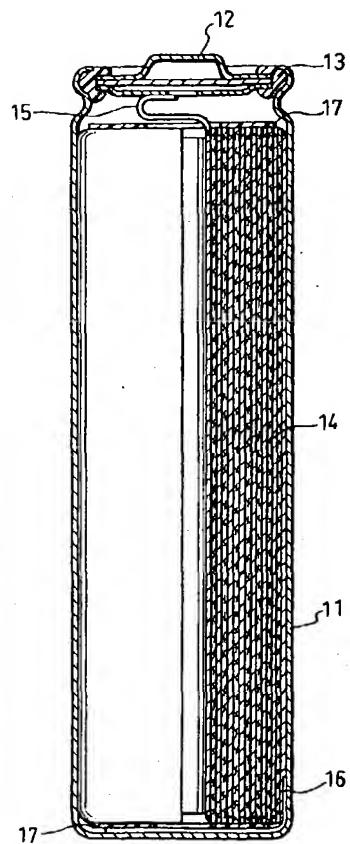
(b)



(d)



【図18】



フロントページの続き

Fターム(参考) 4G048 AA04 AB01 AB02 AC06 AD04
AD06 AE05
5H029 AJ03 AK03 AL01 AL06 AL12
AL15 AL16 AM03 AM04 AM05
AM07 DJ16 DJ17 HJ02 HJ04
HJ05 HJ13 HJ14
5H050 AA08 BA16 BA17 CA08 CA09
CB01 CB07 CB12 CB19 CB20
FA17 FA19 HA02 HA04 HA05
HA13 HA14